

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/36

H01M 10/40

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01132525.9

[43] 公开日 2002 年 2 月 13 日

[11] 公开号 CN 1335652A

[22] 申请日 2001.7.25 [21] 申请号 01132525.9

[30] 优先权

[32] 2000.7.25 [33] KR [31] 42735/2000

[32] 2000.8.17 [33] KR [31] 47348/2000

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 黄德哲 崔允硕 崔水石

李济玩 郑镛洲 金周石

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 用于锂硫电池的电解液以及包括这种电解液的锂硫电池

[57] 摘要

本发明涉及一种用于锂硫电池的电解液以及包括这种电解液的锂硫电池。本发明提供一种用于锂硫电池的电解液, a) 硫溶解度在 20mM 以上的第一组分溶剂; b) 硫溶解度在 20mM 以下的第二组分溶剂; c) 高介电常数和高粘度的第三组分溶剂; 和 d) 电解液盐。这种电池具有优异的容量和循环寿命特性。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种用于锂硫电池的电解液, 包括 a) 硫溶解度在 20mM 以上的第一组分溶剂; b) 硫溶解度在 20mM 以下的第二组分溶剂; c) 高介电常数和高粘度的第三组分溶剂; 和 d) 电解液盐。
2. 根据权利要求 1 的锂硫电池电解液, 其中第一组分溶剂以约 5 至约 30% 重量的量存在, 第二组分溶剂以约 20 至约 70% 重量的量存在, 第三组分溶剂以约 20 至约 70% 重量的量存在。
3. 根据权利要求 1 的锂硫电池电解液, 其中第一组分溶剂和第二组分溶剂之差大于 20mM。
4. 根据权利要求 1 的锂硫电池电解液, 其中第二组分溶剂和第三组分溶剂以 1: 1 的比率混合。
5. 根据权利要求 1 的锂硫电池电解液, 其中第一组分溶剂是选自苯、氟苯、甲苯、三氟甲苯、二甲苯、环己烷、四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃中的至少一种。
6. 根据权利要求 1 的锂硫电池电解液, 其中第二组分溶剂是从用作电解液第二组分的硫溶解度低于 20mM 的溶剂构成的组中选出的至少一种, 包括环己酮、乙醇、异丙醇、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、二甲氧基乙烷、1, 3-二氧戊环、二甘醇二甲醚(2-甲氧基乙基醚)和四甘醇二甲醚。
7. 根据权利要求 1 的锂硫电池电解液, 其中第二组分溶剂为选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯和环丁砜中的至少一种。
8. 根据权利要求 1 的锂硫电池电解液, 其中所述电解液进一步包括附加气体, 所述附加气体于充电期间在负极表面形成固体电解液界面(SEI)。
9. 根据权利要求 8 的锂硫电池电解液, 其中该附加气体是选自 CO_2 、 SO_2 和 N_2O 中的至少一种。
10. 根据权利要求 8 的锂硫电池电解液, 其中该附加气体的量为电解液重量的约 0.2 至约 10%。
11. 根据权利要求 1 的锂硫电池电解液, 其中所述电解液盐为选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、三氟甲磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)和三氟磺酸锂($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)中的至少一种。

12. 根据权利要求 11 的锂硫电池电解液, 其中该电解液盐的浓度为约 0.5 至约 2.0M。

13. 一种锂硫电池, 包括:

5 含有负极活性物质的负极, 所述负极活性物质选自锂金属、含锂的合金、锂/非活性硫的复合电极、能够可逆地嵌入锂离子的化合物和能够在表面与锂离子进行可逆的氧化还原反应的化合物;

电解液, 包括 a) 硫溶解度在 20mM 以上的第一组分溶剂; b) 硫溶解度在 20mM 以下的第二组分溶剂; c) 高介电常数和高粘度的第三组分溶剂; 和 d) 电解液盐; 以及

10 含有正极活性材料和导电材料的正极, 所述正极活性材料包括至少一种选自硫元素、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有机硫化合物和碳硫聚合物 $((\text{C}_2\text{S}_x)_n$, 其中 $x = 2.5$ 至 50, $n \geq 2$) 的硫基材料。

溶剂；c)高介电常数和高粘度的第三组分溶剂；和d)电解液盐。

本发明的特征将在附图中进一步描述，所述附图引入本文并构成本说明书和下面的详细描述的一部分。

附图的简要说明

5 图1是含实施例1至4和对比例1的电解液的锂硫电池的比放电容量曲线图。

图2是含实施例5至7以及对比例1和2的电解液的锂硫电池的比放电容量曲线图。

详细说明及优选实施例

10 一般地，由于锂硫电池用活性硫(S_8)、硫化锂(Li_2S)和多硫化锂(Li_2S_n , $n = 2, 4, 6$ 或 8)等硫基化合物作为正极活性材料，因此应当采用能很好地溶解这些正极活性材料的溶剂。

本发明的电解液包括a)硫溶解度在20mM以上的第一组分溶剂；b)硫溶解度在20mM以下的第二组分溶剂；c)高介电常数和高粘度的第三组分溶剂；
15 和d)电解液盐。

本发明是通过如下方法完成的，即用实验方法选择具有不同硫溶解度的溶剂并测量硫溶解度，然后将所选定的溶剂混合。

20 溶剂的硫溶解度通过以下方法估算。将10mg的硫粉末添加到每一种溶剂中并搅拌10分钟。待硫粉末完全溶解，再添加另一份10mg的硫粉末，此过程重复进行。当所添加的硫粉末的一部分没有溶解时，通过用滤纸过滤使未溶解的硫复原并测量过滤后的硫的量。由硫的质量计算出溶剂的硫溶解度。实验溶剂的硫溶解度如表1中所示。

表1

编号	溶剂	未溶解的硫(mg)	可溶解的硫(mM)
1	苯	900	87.9
2	氟苯	850	83.0
3	甲苯	860	84.0
4	三氟甲苯	800	78.1
5	二甲苯	790	77.1
6	环己烷	950	92.8
7	四氢呋喃(THF)	490	47.9

8	2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)	450	43.9
9	环己酮	80	7.8
10	乙醇	9	0.9
11	异丙醇	10	1.0
12	碳酸二甲酯	8	0.8
13	碳酸甲乙酯(EMC)	8	0.8
14	碳酸二乙酯(DEC)	8	0.8
15	碳酸甲丙酯(MPC)	8	0.8
16	丙酸甲酯(MP)	15	1.5
17	丙酸乙酯(EP)	16	1.6
18	乙酸甲酯(MA)	15	1.5
19	乙酸乙酯(EA)	15	1.5
20	乙酸丙酯(PA)	16	1.6
21	二甲氧基乙烷(DME)	13	1.3
22	1,3-二氧戊环(DOXL)	16	1.6
23	二甘醇二甲醚(DGM)	15	1.5
24	四甘醇二甲醚(TGM)	14	1.4
25	碳酸亚丙酯(PC)	15	1.5
26	γ -丁内酯	8	0.8

如上面的表 1 所示, 硫溶解度在 20mM 以上用作电解液的第一组分溶剂包括: 苯、氟苯、甲苯、三氟甲苯、二甲苯、环己烷、四氢呋喃和 2 甲基四氢呋喃。

- 5 硫溶解度在 20mM 以下用作电解液的第二组分溶剂包括: 环己酮、乙醇、异丙醇、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环、二甘醇二甲醚(2-甲氧基乙基醚)和四甘醇二甲醚。

优选第一组分溶剂和第二组分溶剂之间的差别大于 20mM。

- 10 表 1 中的上述溶剂作为溶剂的举例。也可以采用硫溶解度在本发明的范围内的其它溶剂。

加气体的量超过 10% 重量时, 效果不再提高。

在锂硫电池中, 在充/放电期间, 影响循环寿命的因素之一是在负极锂金属表面形成枝晶。当重复进行充/放电循环时, 枝晶形成于金属锂表面, 导致了短路和循环寿命的降低。

- 5 包含在本发明电解液中的附加气体防止了枝晶的形成, 加速了 SEI 膜在负极表面上的形成, 由此提高了电池的循环寿命。也就是说, 在充/放电期间, 电解液在负极上分解以形成 SEI 膜, 该 SEI 膜阻止了枝晶的形成以及在负极表面上的副反应, 因此有助于循环寿命的改善。

- 10 本发明提供了一种包含上述电解液的锂硫电池。本发明锂硫电池的负极活性物质的实例优选为锂金属、含锂的合金、锂/非活性硫的复合电极、能够可逆地嵌入锂离子的化合物和可在锂表面与锂离子进行可逆氧化还原反应的化合物。

- 15 所述含锂的合金是锂/铝合金或锂/锡合金。在充/放电期间, 用作正极活性物质的硫转变为非活性的硫, 并且粘附到锂负极的表面。非活性的硫是指在各种电化学或化学反应之后, 不能再参与正极的电化学反应的硫。形成在锂负极表面上的非活性的硫具有作为锂负极的保护层的优点。因此, 锂金属和形成在该锂金属上的非活性硫的复合电极可以用作负极。能够可逆地嵌入锂离子的化合物是碳材料, 而且可以使用锂离子二次电池中常用的任何碳负极活性材料。这种实例有结晶碳、无定形碳或其混合物。可以与锂离子可逆地进行氧化还原作用的化合物是硝酸钛或硅化合物, 但并不限于这些。

- 20 本发明的锂硫电池的正极活性物质优选为选自硫元素、 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 、溶解在阴极电解液中的 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 、有机硫化合物和碳硫聚合物 $((\text{C}_2\text{S}_x)_n, x=2.5$ 至 50, $n \geq 2)$ 中的至少一种。

- 25 下面参考以下实施例对本发明进行更详细的描述。但是, 这些实施例不应从任何意义上解释为是对本发明范围的限定。

实施例 1 至 4 及对比例 1

- 30 将 60% 的元素硫、20% 的特级 P 导电材料和 20% 的聚(乙酸乙烯酯)在乙腈溶剂中混合, 直到浆液混合均匀。将该浆液涂敷在涂有碳的 Al 电流收集体上。在制造涂敷的正极之前, 将其在真空下干燥 12 小时以上。将正极和真空干燥的隔板转移到手套箱中。将适量的含有 1M 的 LiSO_3CF_3 作为盐的电解液滴到正极上。隔板放置在正极上, 添加少量电解液, 再将锂电极放

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)